

13. 4. 2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

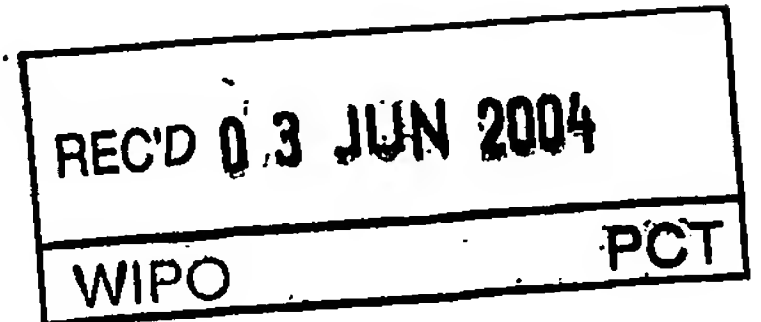
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月16日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-112137  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-112137]

出願人 東亜合成株式会社  
Applicant(s):



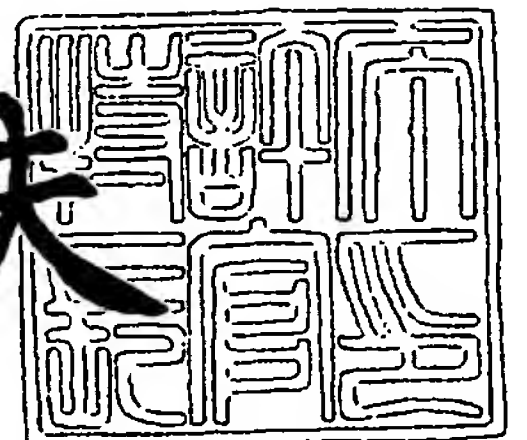
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 030024

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 11/02  
B01J 23/28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社 高分子材料研究所内

【氏名】 屠 新林

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社 高分子材料研究所内

【氏名】 住田 勇一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社 高分子材料研究所内

【氏名】 高橋 衛

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会  
社 高分子材料研究所内

【氏名】 新妻 裕志

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 福澤 文士郎

## 【代理人】

【識別番号】 100083688

【弁理士】

【氏名又は名称】 高畑 靖世

【電話番号】 03-3985-0881

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 $T e^{4+}$ 化合物または  $T e^{6+}$ 化合物を還元剤と水または有機溶剤との存在下に還元して金属テルルを含む還元物を得、次いで前記還元物から未反応の還元剤を除去し、次いで前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物を  $M o$  と  $V$  と  $A$  元素と水との存在下に反応させ、その後乾燥、焼成することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

組成式：  $M o V_i T e_j A_k O_y$

(式中、 $A$  は、 $N b$ 、 $T a$ 、 $W$ 、 $T i$ 、 $Z r$ 、 $R e$ 、 $F e$ 、 $N i$ 、 $C o$ 、 $S n$ 、 $T l$ 、 $C u$ 、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 $i$  及び  $j$  は、各々  $0.01 \sim 1.5$  で、かつ  $j / i = 0.3 \sim 1.0$  であり、 $k$  は  $0.001 \sim 3.0$ 、 $y$  は他の元素の酸化状態によって決定される数である)

【請求項 2】 下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、下記工程 (1)、工程 (2)、工程 (3)、工程 (4) および工程 (5) からなる方法を採用することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法。

工程 (1)：還元剤と、水または有機溶剤の存在下に、 $T e^{4+}$ 化合物または  $T e^{6+}$ 化合物を還元させて金属テルルを含む還元物を得る工程

工程 (2)：工程 (1) で得た前記金属テルルを含む還元物に含まれる未反応の還元剤を除去して該還元物の水性分散液を得る工程

工程 (3)：上記工程 (2) で得られる金属テルルを含む還元物の水性分散液と、 $M o^{6+}$ 化合物および  $V^{5+}$ 化合物とを混合し、 $40^{\circ}C$  以上の温度で、1 時間以上反応させて反応液を得る工程

工程 (4)：上記工程 (3) で得られる反応液と下記元素  $A$  を含有する化合物とを混合して混合液を得る工程

工程 (5)：上記工程 (4) で得られる混合液を蒸発乾固して得られる乾固物を乾燥し、さらに焼成する工程

組成式:  $\text{MoV}_i\text{T e}_j\text{A}_k\text{O}_y$

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01~1.5で、かつ  $j/i = 0.3 \sim 1.0$  であり、kは0.001~3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)

【請求項3】 還元剤の酸化還元電位が、標準電極電位で0.53V以下である請求項1又は2に記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項4】 金属テルルの一次粒子のサイズが4.0  $\mu\text{m}$ 以下である請求項1乃至3の何れかに記載の金属酸化物触媒の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載の方法で製造された金属酸化物触媒の存在下に、プロパンを気相接触反応により酸化することを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至4の何れかに記載の方法で製造された金属酸化物触媒の存在下に、プロパンをアンモ酸化することを特徴とするアクリロニトリルの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明が属する技術分野】

本発明は、プロパンの気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法およびプロパンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造方法等に好適に使用される金属酸化物触媒の製造方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

一般にアクリル酸は、触媒の存在下にプロピレンと酸素とを接触反応させてアクロレインを製造し、さらに得られるアクロレインを酸素と接触反応させる二段酸化反応により製造されている。

##### 【0003】

一方、近年プロパンとプロピレンの価格差、または二段酸化に伴う工程の複

雑さ等の問題を解消する目的で、プロパンを出発原料として一段階でアクリル酸を製造する方法が検討されており、その際に使用される触媒に関する提案も多数なされている。その代表例としては、〔V、P、Te〕系、〔Mo、Te、V、Nb〕系および〔Mo、Sb、V、Nb〕系等の複合金属酸化物からなる触媒が挙げられる。

#### 【0 0 0 4】

最近、上記の金属酸化物触媒の更なる改良に関する発明が幾つか特許出願されている。

#### 【0 0 0 5】

特許文献 1 においては、7 0℃以上の水性媒体中でモリブデン化合物、バナジウム化合物及びアンチモン化合物を反応させて得られる反応水溶液に、さらにニオブ化合物を混合した後、得られる混合物を蒸発乾固し、さらに高温で焼成する触媒の製造方法が開示されている。

#### 【0 0 0 6】

特許文献 2 には、上記特許文献 1 に記載された水性媒体中で各金属化合物を加熱処理する際に、水性媒体中に分子状酸素を含むガスを吹き込むことが記載されている。更に、この方法で製造した触媒をプロパンの気相接触酸化反応に用いると、アクリル酸の収率が向上することが記載されている。

#### 【0 0 0 7】

また、特許文献 3 には、上記特許文献 1 および特許文献 2 に記載されている水性媒体中で各金属化合物を加熱して反応させている反応液に、または反応させた後の反応液に過酸化水素を添加することが記載されている。

#### 【0 0 0 8】

しかしながら、上記特許文献 1 ～ 3 に記載された触媒を用いる場合でも、プロパンの一段酸化反応におけるアクリル酸の収率は、実用的なアクリル酸製造に要請されるレベルに達していない。

#### 【0 0 0 9】

特許文献 4 には、金属粉とその他の元素を含むオキソ酸塩（オキソメタレート）とを反応させ、実質的に金属粉を溶解させた反応液を触媒製造の原料に用いる



方法が開示されている。この方法においては、溶解速度が小さい金属粉の反応を促進するため、長時間加熱したり、酸化剤を添加することが記載されている。

#### 【0010】

しかし特許文献4には、本発明の製造方法において採用するところの水または有機溶剤の存在下における液相還元法により得られる金属テルルを含む還元物を触媒原料として利用することに関する記載は皆無である。

#### 【0011】

なお、公知文献において触媒原料として用いる金属テルルは、二酸化テルルを二酸化硫黄の存在下に高温で還元させることにより工業的に製造されている。このようにして製造される金属テルルの粒子径は数十乃至数百 $\mu\text{m}$ の大きさのものが一般的である。

#### 【0012】

【特許文献1】 特開平10-137585号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】 特開平10-230164号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】 特開平11-285636号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】 特開平11-226408号公報（特許請求の範囲および段落番号[0008]～[0011]）

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、プロパンの接触酸化反応により一段でアクリル酸やアクリロニトリル等を高収率で製造できる触媒を得るべく鋭意検討した結果、金属酸化物触媒の製造原料として、 $\text{Te}^{4+}$ 化合物、または $\text{Te}^{6+}$ 化合物（テルルの原子価が四及び六である化合物）を、還元剤と水または有機溶剤との存在下に還元して得られる、金属テルルを主成分とする還元物から未反応の還元剤を除去したものを金属酸化物触媒の原料に用いると、上記問題を解決した一段酸化金属触媒を得ることができることを発見し、本発明を完成するに至った。従って、本発明は上記問題を解決した金属酸化触媒の製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 $Te^{4+}$ 化合物または $Te^{6+}$ 化合物を還元剤と水または有機溶剤との存在下に還元して金属テルルを含む還元物を得、次いで前記還元物から未反応の還元剤を除去し、次いで前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物をMoとVとA元素と水との存在下に反応させ、その後乾燥、焼成することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法である。

#### 【0015】

組成式:  $MoV_iTe_jA_kO_y$

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01~1.5で、かつ $j/i = 0.3 \sim 1.0$ であり、kは0.001~3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)。

#### 【0016】

また、本発明は下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、下記工程(1)、工程(2)、工程(3)、工程(4)および工程(5)からなる方法を採用することを特徴とする金属酸化物触媒の製造方法である。

#### 【0017】

工程(1): 還元剤と、水または有機溶剤の存在下に、 $Te^{4+}$ 化合物または $Te^{6+}$ 化合物を還元させて金属テルルを含む還元物を得る工程

工程(2): 工程(1)で得た前記金属テルルを含む還元物に含まれる未反応の還元剤を除去して該還元物の水性分散液を得る工程

工程(3): 上記工程(2)で得られる金属テルルを含む還元物の水性分散液と、 $Mo^{6+}$ 化合物および $V^{5+}$ 化合物とを混合し、 $40^{\circ}C$ 以上の温度で、1時間以上反応させて反応液を得る工程

工程(4): 上記工程(3)で得られる反応液と下記元素Aを含有する化合物とを混合して混合液を得る工程

工程(5): 上記工程(4)で得られる混合液を蒸発乾固して得られる乾固物を乾燥し、さらに焼成する工程



組成式:  $\text{MoV}_i\text{Te}_j\text{AkO}_y$

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01～1.5で、かつ  $j/i = 0.3 \sim 1.0$  であり、kは0.001～3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)。

#### 【0018】

上記製造方法には、還元剤の酸化還元電位が、標準電極電位で0.53V以下であること、及び金属テルルの一次粒子のサイズが4.0  $\mu\text{m}$ 以下であることを含む。

#### 【0019】

更に本発明は、上記の方法で製造された金属酸化物触媒の存在下に、プロパンを気相接触反応により酸化又はアンモ酸化することを特徴とするアクリル酸又はアクリロニトリルの製造方法である。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

本発明においては、下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 $\text{Te}^{4+}$ 化合物または $\text{Te}^{6+}$ 化合物（テルルの原子価が四及び六である化合物）を水または有機溶剤の存在下に還元剤で還元することにより金属テルルを含む還元物を得、この還元物から未反応の還元剤を除去したものを触媒製造の原料として用いて金属酸化物触媒を製造する。

組成式:  $\text{MoV}_i\text{Te}_j\text{AkO}_y$

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01～1.5で、かつ  $j/i = 0.3 \sim 1.0$  であり、kは0.001～3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)

以下、本発明の好ましい実施様態を具体例で、工程(1)～(5)に分けて説明する。なお、具体的な個々の製造技術に関しては、この分野で公知の方法として、各成分の加熱処理、共沈、乾燥、焼成を経由する方法や水熱合成を利用する

結晶形成の方法などが制限なく使用できる。

#### 【0021】

##### 工程 (1)

この工程においては、還元剤と、水または有機溶剤の存在下に、 $\text{Te}^{4+}$ 化合物、または $\text{Te}^{6+}$ 化合物を還元し、触媒の原料成分である金属テルルを含む還元物を得る。

#### 【0022】

$\text{Te}^{4+}$ 化合物、または $\text{Te}^{6+}$ 化合物（テルルの原子価が4または、6の化合物）は、特に制限が無く、任意の $\text{Te}^{4+}$ 化合物、または $\text{Te}^{6+}$ 化合物を使用できる。具体的には、二酸化テルル、三酸化テルル、四塩化テルル、オルトテルル酸、メタテルル酸、ポリメタテルル酸、テルル酸アンモニウム、テルル酸アルカリ金属、テルル酸亜鉛、テルル酸カルシウム、テルル酸銀、テルル酸タリウム、テルル酸銅、テルル酸マグネシウムなどを挙げることができる。

#### 【0023】

上記化合物には塩素化合物も含まれている。一般に触媒の製造に塩素等が存在することは有害と考えられている。しかし、本製造方法においては、工程 (2) において、塩素等の有害元素は除去されるので、触媒の製造原料として有害元素を含有する化合物を用いても差し支えない。

#### 【0024】

還元剤としては、標準電極に対する酸化還元電位が0.53V以下（二酸化テルルの電位は0.53V付近）の還元性物質（他の分子に電子を与えやすい性質をもつ原子、分子、イオンである）であれば、何れのものでも使用できる。

#### 【0025】

還元反応の円滑性や水と作用しないことからヒドラジン、ヒドラジニウム塩、ヒドロキシルアミン等が好ましい。

#### 【0026】

具体的には、ヒドラジン酢酸塩、ヒドラジン二臭化水素酸塩、ヒドラジン二塩酸塩、ヒドラジン一塩酸塩、ヒドラジン一水和物、硫酸ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、塩化ヒドロキシルアンモニウム、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを例

示できる。

#### 【0027】

還元剤の使用量は、還元剤の種類や反応条件にもよって異なる。例えば、ヒドラジンを用いる場合、ヒドラジンとTeのモル比で0.5～4.0が好ましく、1.0～3.0がより好ましい。ヒドラジンの添加量が、0.5モル未満の場合、二酸化テルルの残存量が多くなり、この還元物は触媒の製造に好ましくない。一方、ヒドラジンの添加量が4.0モルを超える場合、添加量を増やしても何ら利点無く、むしろ未反応ヒドラジンを除去するために、余分な手間や洗浄液が必要になる。ヒドラジン以外の還元剤の添加量は、略ヒドラジンに準じる。

#### 【0028】

還元反応は水や有機溶剤等の液体中で行う。有機溶剤としてはアルコール類、炭化水素類などが好ましい。溶剤の存在によって、テルル化合物が分散され、還元反応が進行しやすくなる。その結果、得られる金属テルルの粒子が均一になる。

#### 【0029】

テルル化合物の還元条件は、用いるテルル化合物の水又は有機溶剤等に対する溶解性や還元剤の反応性を考慮して適宜選択する。例えば、水溶性のテルル酸を原料のテルル化合物とし、ヒドラジンを還元剤として用いる場合、テルル酸の水溶液に室温でヒドラジンを添加するだけで還元反応が進行し、金属テルルの微粒子が水中に形成される。

#### 【0030】

有機溶剤に対する溶解性が乏しいテルル化合物として、二酸化テルルを原料のテルル化合物とし、ヒドラジンを還元剤に用いる場合は、還元反応の進行速度は小さい。この場合は、時間を掛けて攪拌し、加熱することにより反応を促進させる必要がある。具体的には、40℃～水の沸点の温度、100～500回/分の攪拌速度で1～20時間反応させ、好ましくは、60℃～水の沸点の温度、200～300回/分の攪拌速度で2～10時間反応させる。

#### 【0031】

また、還元反応を促進させる方法として、加熱、攪拌の代わりに、テルル化合

物、還元剤、水および／または有機溶剤の共存下に湿式粉碎する方法がある。湿式粉碎をすることにより、還元反応と粉碎とが同時に進行し、さらに微粒子の金属テルルが得られ、その結果得られる触媒の性能に好ましい影響を与える。

#### 【 0 0 3 2 】

粉碎の際に使用する有機溶剤としては特に制限がないが、常温で液体であり、且つ後工程で容易に除去できる有機溶剤が好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、若しくはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素が好ましい。粉碎時において、水や有機溶剤を共存させることにより、粉碎に伴う表面エネルギーの増大が緩和され、粉碎効率が高まる。

#### 【 0 0 3 4 】

粉碎時のテルル化合物と水または有機溶剤との混合割合は、テルル化合物 1 0 0 質量部当たり、水又は溶剤 1 0 ～ 1 0 0 0 質量部であることが好ましく、水又は溶剤 3 0 ～ 3 0 0 質量部がより好ましい。金属 A に対する水又は有機溶剤の混合割合が 1 0 質量部未満の場合は、粉碎物が粉碎容器に付着して粉碎が困難になる。また 1 0 0 0 質量部を超える場合は溶剤が粉碎の際の衝撃を吸収して粉碎効率が低下する。

#### 【 0 0 3 5 】

粉碎機は、被粉碎物を収容した容器自体を駆動させて粉碎する型式のものが好ましい。具体的にはボールミル、振動ミルまたは遊星ボールミル等を挙げることができる。粉碎時間は、0. 5 ～ 2 4 時間が適当である。

#### 【 0 0 3 6 】

上記の還元反応により得られる金属テルルを含む還元物を乾燥して得られる粉末を粉末 X 線回折分析すると、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な六方晶系の金属テルルの結晶相に帰属される。

#### 【 0 0 3 7 】

上記還元物の乾燥粉末を電子顕微鏡で観察すると、一次粒子の外観は還元方法の違いに応じて球状と針状のものが観察されるが、何れの一次粒子も粒径分布

は非常に狭い。また、観察試料によっては一次粒子の凝集が見られるものもあるが、これは試料の乾燥時に生じる現象であり、触媒の製造及び得られる触媒の性能には影響がない。

#### 【0038】

上記還元反応により得られる金属テルルの一次粒子のサイズは、少なくとも一方向で  $4.0\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは、 $2.0\ \mu\text{m}$  以下の範囲である。一次粒子のサイズの下限は特に無いが、操作のしやすさの観点から  $10\ \text{nm}$  以上が好ましい。一次粒子のサイズが  $4.0\ \mu\text{m}$  以上の場合、水又は有機溶剤中の金属テルル粒子の分散性が悪くなり、触媒の製造に悪影響を与え易い。

#### 【0039】

##### 工程 (2)

工程 (2) においては、工程 (1) で得られる金属テルルを含む還元物に残存する未反応の還元剤を除去し、さらに還元反応の媒体に溶剤を用いている場合はその溶剤を水で置き換えて還元物の水性分散液を得る。未反応の還元剤および溶剤を除去し、あるいは置き換える方法としては、還元剤および有機溶剤を還元物分散液から減圧下で溜去する方法や、遠心分離や濾過操作により還元剤および有機溶剤を分離除去した後、還元物を水に再分散させる方法が例示できる。

#### 【0040】

これらの操作により、未反応の還元剤及び溶剤を除去した金属テルルを含む還元物の水性分散液を得る。置き換えに必要な水量は、還元物分散液に対して体積比で  $1.0 \sim 8.0$  倍が好ましく、 $2.0 \sim 4.0$  倍がより好ましい。

#### 【0041】

濾過操作により還元剤及び有機溶剤を除去し、残存する未反応の還元剤及び有機溶剤を水洗により除去する場合は、水洗に使用する水の量は還元物分散液に対して体積比で  $1.0 \sim 8.0$  倍、好ましくは  $2.0 \sim 4.0$  倍が好ましい。水洗に使用する水の量が  $1.0$  倍以下の場合、未反応の還元剤が金属テルルを含む還元物中に残存し易く、この場合は次の工程 (3) において還元剤が還元作用を引き起し、その結果得られる触媒の性能を著しく低下させる。

#### 【0042】



工程 (3)

工程 (3) においては、上記工程 (2) で得られる金属テルルを含む還元物の水性分散液と、 $\text{Mo}^{6+}$ 化合物および $\text{V}^{5+}$ 化合物とを混合し、 $40^\circ\text{C}$ 以上の温度で1時間以上反応させる。

## 【0043】

$\text{Mo}^{6+}$ 化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸等を例示できる。これら化合物の中でも水溶性である点でモリブデン酸アンモニウムが好ましい。

## 【0044】

$\text{V}^{5+}$ 化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が好ましい。

## 【0045】

$\text{Mo}^{6+}$ 化合物、および $\text{V}^{5+}$ 化合物の添加量は、 $\text{Mo}$ を基準にしてこれに対する $\text{V}$ および $\text{Te}$ の原子比 ( $i$  および  $j$ ) をそれぞれ  $0.01 \sim 1.5$  とし、且つ  $\text{V}$  に対する  $\text{Te}$  の原子比 ( $j/i$ ) を  $0.3 \sim 1.0$  とする。 $\text{Mo}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Te}$  が上記範囲を逸脱する場合は所期の性能の金属酸化物触媒を得ることができない。

## 【0046】

水性分散液は、操作性を改良する等の目的で必要により更に水を加えて希釈しても良い。反応温度は  $40^\circ\text{C}$  以上で、好ましくは  $40 \sim 100^\circ\text{C}$  である。加熱時間は  $1 \sim 10$  時間が好ましく、 $2 \sim 5$  時間がより好ましい。反応中は、水分散液を攪拌することが好ましい。

## 【0047】

$\text{Mo}^{6+}$ 化合物および $\text{V}^{5+}$ 化合物と金属テルルの微粒子とを水に分散させた状態で加熱することにより、粒径が  $100\text{ nm}$  以下の  $\text{Te}$  微粒子が安定に水に分散した濃青色の反応液が得られる。

## 【0048】

加熱温度、又は加熱時間が上記範囲を逸脱する場合は、金属テルルの微粒子が過剰反応しやすい。過剰反応の例としては、不溶性の二酸化テルルが生成し、その結果、得られる金属酸化物触媒の性能が低下する。



## 【0049】

工程 (4)

工程 (4) においては、上記工程 (1)、(2) および (3) を経由して得られる反応液と、金属元素 A を含有する化合物 (以下 A 含有化合物という) とを混合する。金属元素 A は水溶液又は水分散液の状態で混合することが好ましい。この混合操作により、反応液中に微細な沈澱が生成する。混合温度は特に制限がないが、通常は室温である。

## 【0050】

金属元素 A は、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素およびアルカリ金属元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

## 【0051】

本発明において使用する A 含有化合物としては、酸化物、硝酸塩、カルボン酸塩、オキソ酸塩、蓚酸塩等がある。不溶性の A 含有化合物は水に分散させて混合しても良いが、この場合蓚酸等を併用することにより水に溶解させることができる場合がある。

## 【0052】

A 含有化合物の混合量は、得られる金属酸化物触媒中における金属の原子比で、Mo を 1 としたとき、金属元素 A が 0.001 ~ 3.0 となる量である。同触媒において、Mo を 1 としたときの金属元素 A の割合が 0.001 未満の場合は、得られる触媒の劣化が起こり易い。一方、3.0 を越える場合は得られる触媒の活性が低くなり、プロパンの転換率が悪くなる。

## 【0053】

工程 (4) において、反応液と A 含有化合物とを混合して沈澱を生成した混合液に、硝酸または硝酸アンモニウムを添加しても良い。この場合は、得られる金属酸化物触媒の性能が向上するとともに、物理的強度も向上する。硝酸または硝酸アンモニウムの好ましい添加量は、金属 Te に対してモル比で 0.7 ~ 2.1 であり、さらに好ましくは、0.5 ~ 1.7 である。

## 【0054】

工程 (5)

工程 (5) においては、上記工程 (4) を経由して得られる混合液 (スラリー) を蒸発乾固し、得られる乾固物を乾燥後、焼成する。上記混合液は多量に水を含む。この水を除去する方法としては、従来公知の蒸発乾固、噴霧乾燥等の種々の方法がある。蒸発乾固させる場合、混合液を単に加熱して水分を蒸発させても良いが、蒸発乾固中に窒素や空気などの不活性ガスを吹き付けることにより効率的に乾固できる。蒸発乾固の温度は、50～130℃が好ましい。

## 【0055】

次に、上記操作によって得られる乾固物を焼成する。焼成法は、下記二段階焼成法が好ましい。即ち、まず酸素存在下で温度250～380℃、好ましくは280～330℃で2～20時間、好ましくは3～10時間焼成する。

## 【0056】

その後、さらに酸素不在下で温度500～660℃、好ましくは570～620℃で0.5～6時間、好ましくは1～3時間焼成する。

## 【0057】

これらの操作により、本発明に係る金属酸化物触媒を製造できる。

## 【0058】

なお、上記焼成により得られる金属酸化物触媒中の金属元素含有量の決定は、蛍光X線分析によって行うことができる。

## 【0059】

上記方法により得られる金属酸化物触媒は、そのままでも使用できる。しかし、適当な粒度に粉碎して触媒の表面積を増大させて使用することが好ましい。粉碎方法としては、公知の乾式粉碎法や湿式粉碎法が採用できる。

## 【0060】

粉碎装置の具体例としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。湿式粉碎の場合に、粉碎の助剤として使用する溶媒としては、水、アルコール類などが挙げられる。

## 【0061】

本触媒を粉碎する場合、その粒度は、20  $\mu\text{m}$  以下とすることが好ましく、5

$\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

#### 【0062】

金属酸化物触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリコンカーバイド等の公知の担体に担持させて使用することもできる。担持量も特に制限が無く、従来の担持量に準じる。

#### 【0063】

(気相接触酸化反応方法)

上記製造方法により製造した金属酸化物触媒を用いてアクリル酸を製造するプロパンの気相接触酸化反応方法について説明する。

#### 【0064】

上記金属酸化物触媒を充填した反応器にアクリル酸製造原料のプロパンおよび酸素ガスを導入することにより、プロパンは金属酸化物触媒により接触酸化されてアクリル酸が生成する。

#### 【0065】

プロパンおよび酸素ガスは、別々に反応器に導入して、反応器内で両者を混合してもよく、また予め両者を混合した状態で反応器に導入してもよい。

#### 【0066】

酸素ガスとしては、純酸素ガス、空気、これらを窒素、スチームまたは炭酸ガス等で希釈したガスを例示できる。

#### 【0067】

原料として、プロパンおよび空気を使用する場合、空気のプロパンに対する使用割合は、容積比率で30倍以下が好ましく、0.2～20倍がより好ましい。

#### 【0068】

好ましい反応温度は300～600℃であり、350～500℃がより好ましい。

#### 【0069】

原料ガスの空間速度（以下SVという）としては、 $1000 \sim 8000 \text{ hr}^{-1}$ が適当である。空間速度が $1000 \text{ hr}^{-1}$ 未満の場合は、目的化合物であるアクリル酸の空時収率が低くなり、 $8000 \text{ hr}^{-1}$ を超える場合は反応率が低下する。

## 【0070】

反応器出口から排出される反応ガス中に存在する未反応の原料プロパンや、中間生成物のプロピレンはそのまま燃料とすることもできるが、反応ガス中の他の成分と分離してから反応器へ返送して再利用することもできる。

## 【0071】

なお、本発明により製造する金属酸化物触媒は、プロパンのアンモ酸化にも適用でき、高収率でアクリロニトリルを合成することができる。アンモ酸化条件は、略上記プロパンの気相接触酸化条件に準じる。

## 【0072】

## 【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

## 【0073】

各実施例、比較例においては、得られる金属酸化物触媒を構成する各金属の割合がすべて以下の値となるように、各原料を配合した。

## 【0074】

$\text{Mo} / \text{V} / \text{Te} / \text{Nb} = 1.0 / 0.25 / 0.13 / 0.12$

各例において製造した触媒 1.1 ml (約 1.0 g) を 10 mm  $\phi$  の石英製の反応管に充填した。反応管を 400℃ に加熱し、反応管内にプロパン 6.4 容積%、酸素 9.6 容積%、窒素 36.1 容積% および水蒸気 47.7 容積% の混合ガスを 3924 / hr<sup>-1</sup> の空間速度で供給することにより、アクリル酸を製造した。

## 【0075】

反応生成物中の各生成成分の組成分析を行った。組成分析結果を用いて、下式に示すプロパン転化率およびアクリル酸選択率を算出し (いずれもモル基準)、それらの値により使用した触媒の性能を評価した。結果を、表 1 に記載した。表 1 中、AA はアクリル酸であり、また P はプロパンを示す。

## 【0076】

## 【数 1】

プロパン転化率 (%) =  $100 \times (\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン}) / \text{供給プロパン}$

アクリル酸選択率 (%) =  $100 \times \text{生成アクリル酸} / (\text{供給プロパン} - \text{未反応プロパン})$

アクリル酸収率 (%) =  $\text{プロパン転化率} \times \text{アクリル酸選択率} / 100$

#### 実施例 1

500 ml のガラス製フラスコに、二酸化テルル 3.64 g、蒸留水 60 ml を加え、80℃で300回転/分の速度で攪拌しながら、ヒドラジン-水和物（ヒドラジンとして80質量%）2.8 gを添加し、この条件で12時間維持した。時間経過に伴って最初の白色粉末は灰色を経て、最終的に黒色の懸濁物に変化し、その分散液が得られた。

#### 【0077】

得られた分散液を濾紙を用いて黒色の固形物と透明無色の濾液とに濾別した。濾紙の上の固形物を200 ml の蒸留水で洗浄した。蒸留水が濾紙を通過した後、濾紙に残っている固形物を蒸留水で薄めながら、サンプル瓶に集め、テルルの水性分散液を得た。

#### 【0078】

この水性分散液を攪拌しながら天秤を用いて水性分散液を2等分した。その半分を、50℃で2時間乾燥させた後、X線回折分析、電子顕微鏡観察の試料に用いた。

#### 【0079】

X線回折分析の結果、得られた黒色の粉末は、 $2\theta$ で、22.98、27.52、38.24、40.42、43.32、45.88、49.62°の角度に回折線を示し、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な金属テルルの結晶相のみであると帰属した。

#### 【0080】

黒色の粉末の粒子形状は、図1に示すように、径100 nm、長さ数千nmの良く揃った針状結晶であった。

#### 【0081】



残りの半分のテルルの水性分散液を触媒調製に用いた。500mlのガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g、および蒸留水 50 ml を加え、水の沸点温度下、攪拌しながら溶解させた。

#### 【0082】

得られた溶液に前記の2等分した残りの金属テルルの水性分散液を加え、1時間加熱処理した。得られた反応液を入れたフラスコを氷水で30℃に冷却した。

#### 【0083】

一方、蔞酸 4.41 g、ニオブ酸 1.74 g を 70 ml の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製した。この水溶液を前記反応液に加えた。得られた混合液を10分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 2.5 g を混合した。

#### 【0084】

その後、加熱濃縮し、さらに120℃で蒸発乾固させた。

#### 【0085】

得られた乾固物を空气中、300℃で5時間焼成した。その後、窒素ガスを流通させた不活性雰囲気中において600℃で2時間焼成した。これにより金属酸化物触媒を得た。

#### 【0086】

この触媒の成分の原子比は、蛍光X線分析による組成分析により、 $\text{Mo/V/Te/Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。

#### 【0087】

得られた触媒を打錠成形し、成型物を16～30メッシュに粉碎して、アクリル酸の製造反応に使用した。結果を、表1に示す。

#### 【0088】

##### 実施例 2

容積 500 ml の粉碎用セラミックス製のポットに、二酸化テルル 3.64 g、ヒドラジーン-水和物 (ヒドラジンとして80質量%) 2.8 g および蒸留水 2.6 g を加えて混合した。次いで、径 10 mm のジルコニアボール ( $\text{ZrO}_2$  95質量%、密度  $6.0 \text{ g/cm}^3$ ) 25個、径 20 mm の同材質のボール 5個



をポットに入れた。上記のポットを二本の回転ロールの上に置き、170回/分の回転速度で12時間回転させて粉碎処理を行った。

#### 【0089】

濾紙を用いて得られた黒色のスラリーを固形物と透明無色の濾液とに濾別し、濾紙の上の固形物を200mlの蒸留水で洗浄した。蒸留水が濾紙を通過した後、濾紙に残っている固形物を蒸留水で薄めながら、サンプル瓶に集め、テルルの水性分散液を得た。この水性分散液を攪拌しながら天秤を用いて2等分した。

#### 【0090】

その半分を50℃で2時間乾燥させた後、X線回折分析、電子顕微鏡観察の試料に用いた。X線回折分析の結果、得られた黒色の粉末は、 $2\theta$ として、22.98、27.52、38.24、40.42、43.32、45.88、49.62°の角度に回折線を示し、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な金属テルルの結晶相のみであると帰属した。

#### 【0091】

試料粒子の形状は、図2に示すように、約100nmの一次粒子からなる数千nmの大きさ凝集体であった。

#### 【0092】

残り半分のテルル水性分散液を用い、実施例1と同様に操作して触媒を調製した。

#### 【0093】

この触媒の成分の原子比は、蛍光X線分析による組成分析により、 $\text{Mo}/\text{V}/\text{Te}/\text{Nb}=1.0/0.25/0.13/0.12$ （モル比）と決定した。この触媒を使用して実施例1と同様の条件でアクリル酸を製造した。結果を、表1に示した。

#### 【0094】

##### 実施例3

500mlのガラス製フラスコに、テルル酸5.24g、蒸留水60mlを加え、室温で攪拌しながら、溶解させた。この溶液にヒドラジン-水和物（ヒドラジンとして80質量%）2.8gを添加した。無色透明の溶液が添加により瞬間

的に黒色のスラリーとなった。

#### 【0095】

得られた黒色のスラリーを濾紙を用いて濾過し、透明無色のろ液と黒色の固形物に濾別した。濾紙の上の固形物を 200 ml の蒸留水で洗浄した。蒸留水が濾紙を通過した後、濾紙上に残っている固形物を蒸留水で薄めながら、サンプル瓶に集め、テルルの水性分散液を得た。

#### 【0096】

この水性分散液を攪拌しながら、天秤を用いて 2 等分した。

#### 【0097】

分散液の半分を 50℃で 2 時間乾燥させた後、X 線回折分析、電子顕微鏡観察の試料に用いた。X 線回折分析の結果、得られた黒色の粉末は、 $2\theta$  として、 $22.98^\circ$ 、 $27.52^\circ$ 、 $38.24^\circ$ 、 $40.42^\circ$ 、 $43.32^\circ$ 、 $45.88^\circ$ 、 $49.62^\circ$  の角度に回折線を示し、二酸化テルルの結晶相は認められず、純粋な金属テルルの結晶相であると帰属した。試料粒子の形状は、図 3 に示すように、粒径が数十 nm の微粒子の凝集体であった。

#### 【0098】

残りの半分の水性分散液を用い、実施例 1 と同様にして触媒を調製した。この触媒の成分の原子比は、蛍光 X 線分析による組成分析により、 $\text{Mo}/\text{V}/\text{Te}/\text{Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。

#### 【0099】

得られた触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。結果を、表 1 に示した。

#### 【0100】

##### 比較例 1

500 ml のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g、および蒸留水 50 ml を加え、水の沸点温度下、攪拌しながら溶解させた。得られた溶液に、市販の金属 Te の粉末 (平均粒径  $150\ \mu\text{m}$ ) 1.45 g を加えて 1 時間加熱した。

#### 【0101】

加熱以後の工程は、全て実施例 1 と同様に操作して触媒を製造した。この触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。この触媒の成分の原子比は、蛍光 X 線分析による組成分析により、 $\text{Mo/V/Te/Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。結果を、表 1 に示した。

#### 【0102】

##### 比較例 2

500 ml のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g、および蒸留水 50 ml を加え、水の沸点温度下、攪拌しながら溶解させた。得られた溶液に、市販の金属 Te の粉末 (平均粒径 150  $\mu\text{m}$ ) 1.45 g を加えて 5 時間加熱した。加熱以後の工程は、全て実施例 1 と同様に操作して触媒を製造した。

#### 【0103】

この触媒を使用して実施例 1 と同様の条件でアクリル酸を製造した。この触媒の成分の原子比は、蛍光 X 線分析による組成分析により、 $\text{Mo/V/Te/Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。結果を、表 1 に示した。

#### 【0104】

##### 比較例 3

500 ml のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g、テルル酸 2.62 g 及び蒸留水 90 ml 加え、水の沸点温度下、攪拌しながら溶解させた。得られた溶液を入れたフラスコを氷水で 30℃ に冷却した。

#### 【0105】

一方、蔞酸 4.41 g、ニオブ酸 1.74 g を 70 ml の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製し、この水溶液を前記 30℃ に冷却した溶液に加えた。得られた混合液を 10 分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 2.5 g を混合した。その後、加熱濃縮し、さらに 120℃ で蒸発乾固させた。

#### 【0106】

得られた乾固物を空气中、300℃ で 5 時間焼成した。その後、窒素ガスを流

通させた不活性雰囲気中において 600℃ で 2 時間焼成することにより、金属酸化物触媒を得た。

#### 【0107】

この触媒の成分の原子比は、蛍光 X 線分析による組成分析により、 $\text{Mo}/\text{V}/\text{Te}/\text{Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。得られた触媒を打錠成形し、さらに 16 ~ 30 メッシュに粉碎して、アクリル酸の製造反応に使用した。結果を、表 1 に示した。

#### 【0108】

##### 比較例 4

500 ml のガラス製フラスコに、メタバナジン酸アンモニウム 2.56 g、モリブデン酸アンモニウム 15.45 g、二酸化テルル 1.82 g 及び蒸留水 90 ml 加え、水の沸点温度下、1 時間攪拌した。得られたスラリーを入れたフラスコを氷水で 30℃ に冷却した。

#### 【0109】

一方、蔞酸 4.41 g、ニオブ酸 1.74 g を 70 ml の蒸留水に溶解して常温の水溶液を調製し、この水溶液を前記 30℃ に冷却した溶液に加えた。得られた混合液を 10 分間激しく攪拌した後、この混合液に硝酸アンモニウム 2.5 g を混合した。その後、加熱濃縮し、さらに 120℃ で蒸発乾固させた。

#### 【0110】

得られた乾固物を空气中、300℃ で 5 時間焼成した。その後、窒素ガスを流通させた不活性雰囲気中において 600℃ で 2 時間焼成することにより金属酸化物触媒を得た。この触媒の成分の原子比は、蛍光 X 線分析による組成分析により、 $\text{Mo}/\text{V}/\text{Te}/\text{Nb} = 1.0/0.25/0.13/0.12$  (モル比) と決定した。得られた触媒を打錠成形し、さらに 16 ~ 30 メッシュに粉碎して、アクリル酸の製造反応に使用した。結果を、表 1 に示した。

#### 【0111】

【表 1】

表 1

	特徴	Hz/Te モル比	P 転化率 %	AA 選択率 %	AA 収率 %
実施例 1	TeO <sub>2</sub> の加熱還元	2.00	60.3	78.5	47.3
実施例 2	TeO <sub>2</sub> の粉碎還元	2.00	58.6	80.9	47.4
実施例 3	テルル酸の加熱還元	3.00	56.0	80.8	45.2
比較例 1	金属 Te 1hr 加熱	—	15.5	59.8	9.3
比較例 2	金属 Te 5hr 加熱	—	9.6	57.5	5.5
比較例 3	テルル酸	—	25.6	60.5	15.5
比較例 4	TeO <sub>2</sub> 使用	—	3.6	57.9	2.1

Hz： ヒドラジン

## 【0 1 1 2】

## 【発明の効果】

本発明の金属酸化物触媒の製造方法によれば、Te<sup>4+</sup>化合物、またはTe<sup>6+</sup>化合物を還元剤、水または有機溶剤の存在下に還元させることにより得られる金属テルルの金属結晶相を主とするテルルの還元物から未反応の還元剤を除去して触媒製造の原料として用いたので、高性能の金属酸化物触媒を再現性よく得ることができる。この触媒は、プロパンの気相接触酸化反応によるアクリル酸の製造に使用すると、高い収率でアクリル酸を得ることができる。また、本金属酸化物触媒は、プロパンのアンモ酸化にも使用できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

実施例 1 で得られた金属テルルの還元物の結晶を示す図面代用顕微鏡写真である。

## 【図 2】

実施例 2 で得られた金属テルルの還元物の結晶を示す図面代用顕微鏡写真である。

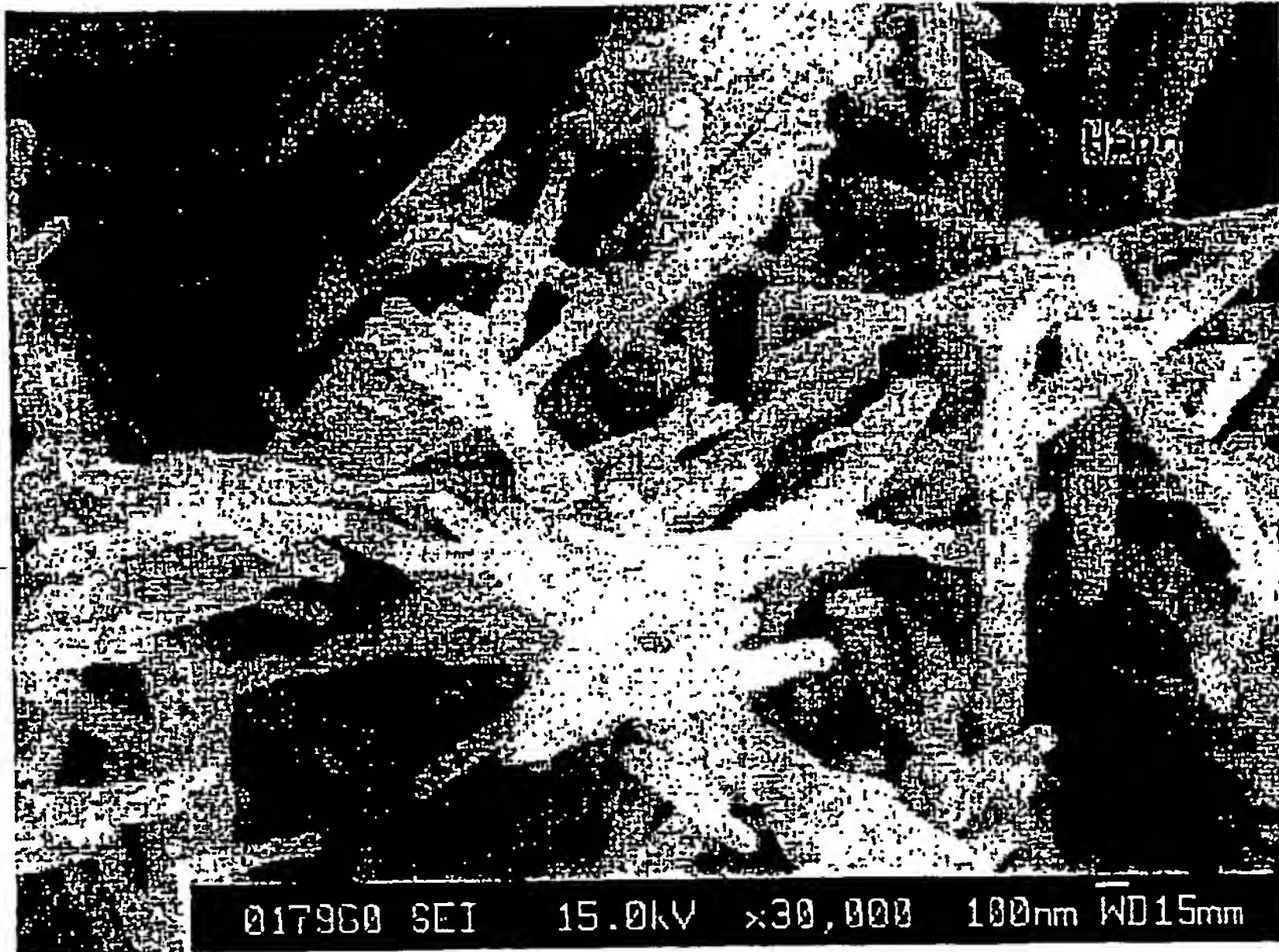
## 【図 3】

実施例 3 で得られた金属テルルの還元物の結晶を示す図面代用顕微鏡写真である。

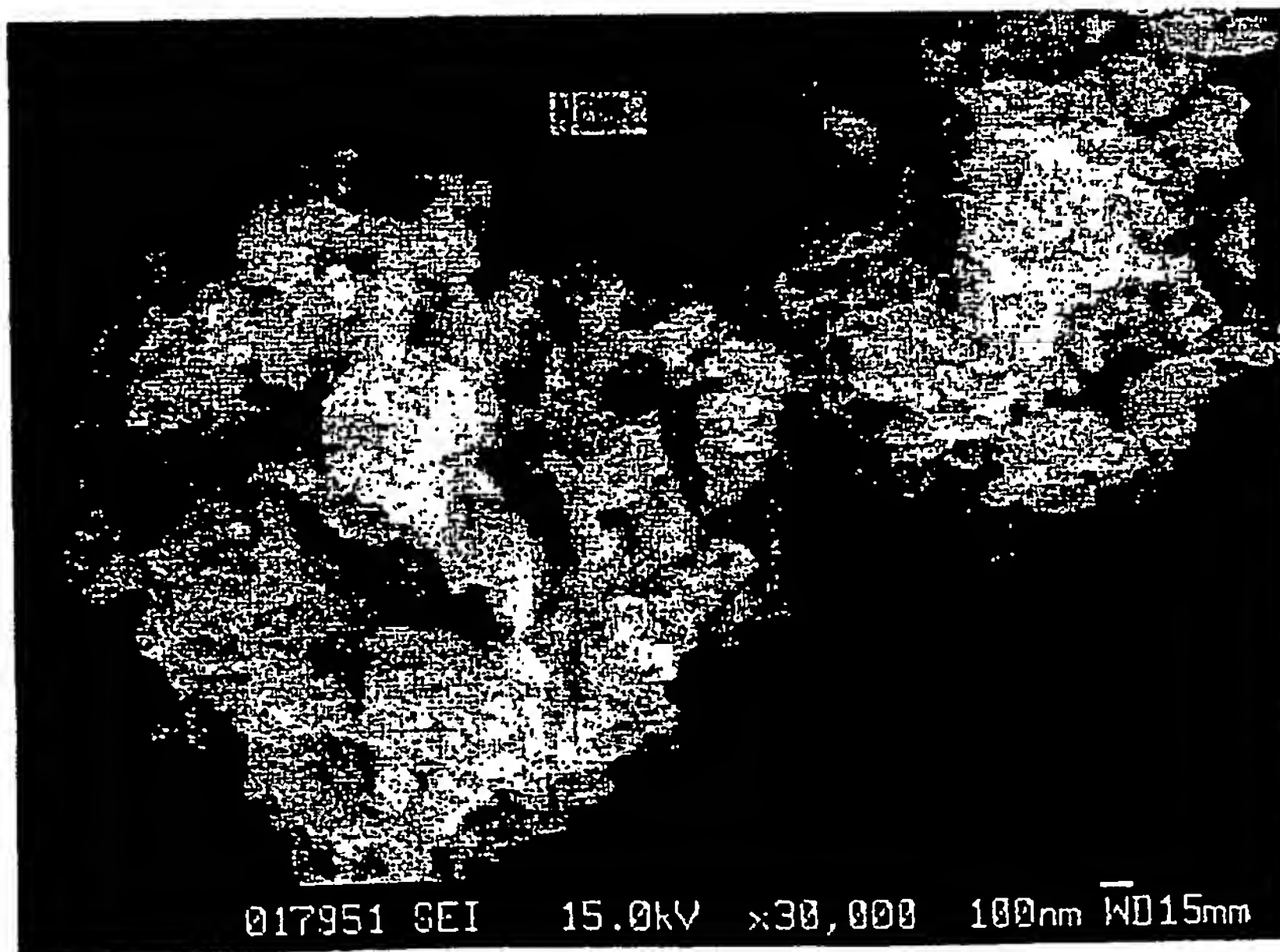


【書類名】 図面

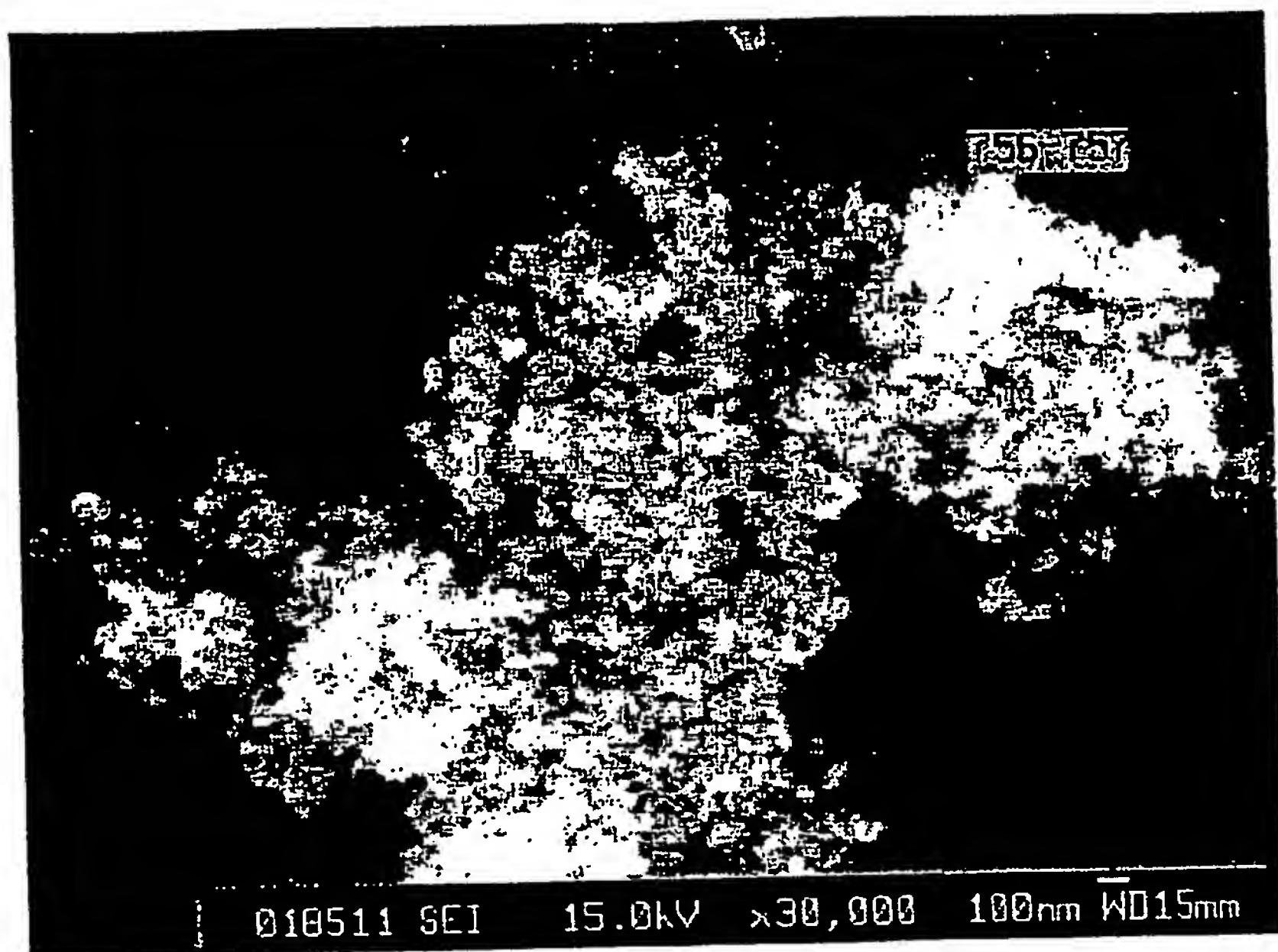
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロパンの接触酸化反応により一段でアクリル酸やアクリロニトリル等を高収率で製造できる金属酸化物触媒を得る。

【解決手段】 下記の組成式で表される金属酸化物触媒を製造するに際し、 $Te^{4+}$ 化合物または $Te^{6+}$ 化合物を還元剤と水または有機溶剤との存在下に還元して金属テルルを含む還元物を得、次いで前記還元物から未反応の還元剤を除去し、次いで前記未反応の還元剤を除去した金属テルルを含む還元物をMoとVとA元素と水との存在下に反応させ、その後乾燥、焼成する。

組成式:  $MoViTejAkOy$

(式中、Aは、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Re、Fe、Ni、Co、Sn、Tl、Cu、希土類元素及びアルカリ金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素である。i及びjは、各々0.01~1.5で、かつ $j/i=0.3\sim 1.0$ であり、kは0.001~3.0、yは他の元素の酸化状態によって決定される数である)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-112137
受付番号	50300633053
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 4月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月16日
-------	-------------

次頁無

特願 2.003-112137

出願人履歴情報

識別番号

[000003034]

1. 変更年月日

1994年 7月14日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都港区西新橋1丁目14番1号

氏名

東亜合成株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**